

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 10267892  
PUBLICATION DATE : 09-10-98

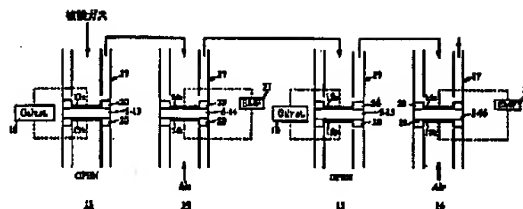
APPLICATION DATE : 26-03-97  
APPLICATION NUMBER : 09091432

APPLICANT : NGK SPARK PLUG CO LTD;

INVENTOR : OSHIMA TAKAFUMI;

INT.CL. : G01N 27/416

TITLE : METHOD FOR MEASURING  
CONCENTRATION OF SPECIFIC GAS  
IN GAS TO BE INSPECTED



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To measure the concentration of specific gas contained in a gas to be measured accurately to ppm unit without effected by concentration change in miscellaneous gas component even if such miscellaneous gas as steam is present in the gas.

SOLUTION: A gas to be inspected is introduced into the first oxygen pumping cell 13 and the first oxygen concentration measurement cell 14, and the oxygen in the gas is taken out with the first oxygen pumping cell 13 based on the output of the first oxygen concentration measurement cell 14 so that the oxygen concentration in the introduced gas is to be a specified concentration. Then the to-be-inspected gas which is at specified oxygen concentration is introduced into the second oxygen pumping cell 15 and the second oxygen concentration measurement cell 16, and based on the output of the second oxygen concentration measurement cell 16, such current as the steam contained in the gas is resolved is supplied to the second oxygen pumping cell 15, and based on the current, a specific gas concentration in the gas is obtained.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-267892

(43) 公開日 平成10年(1998)10月9日

(51) IntCl.

識別記号

F I

G 0 1 N 27/416

G 0 1 N 27/46

3 3 1

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平9-91432

(22) 出願日 平成9年(1997)3月26日

(71) 出願人 000004547

日本特殊陶業株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号

(72) 発明者 喜田 真史

名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊  
陶業株式会社内

(72) 発明者 大塚 孝喜

名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊  
陶業株式会社内

(72) 発明者 石田 昇

名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊  
陶業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 加藤 朝道

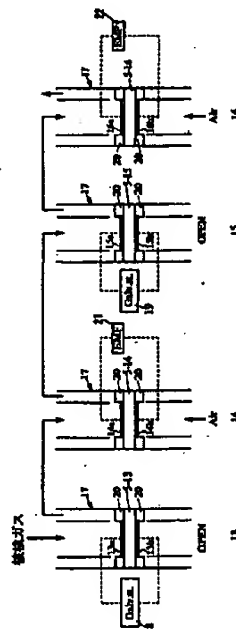
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 被検ガス中の特定ガス濃度測定方法

(57) 【要約】

【課題】被検ガス中に含まれる特定ガスの濃度を、被検ガス中に水蒸気などの雑ガスが存在した場合でも、雑ガス成分の濃度変化による影響を受けることなく、しかも ppm 単位まで正確に測定可能な特定ガス濃度測定方法及び装置の提供。

【解決手段】第1酸素ポンピングセル13、第1酸素濃度測定セル14に被検ガスを導入し、導入された被検ガス中の酸素濃度が所定濃度となるように、第1酸素濃度測定セル14の出力に基づいて、第1酸素ポンピングセル13によって被検ガス中の酸素を汲み出し、所定酸素濃度となった被検ガスを、第2酸素ポンピングセル15、第2酸素濃度測定セル16に導入し、第2酸素濃度測定セル16の出力に基づいて、被検ガス中に含まれる水蒸気が分解し得る電流を第2酸素ポンピングセル15に供給し、この電流に基づいて被検ガス中の特定ガス濃度を求めること。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】酸素イオン導電体と電極を備えた第1酸素ポンピングセル及び第1酸素濃度測定セルに被検ガスを導入し、前記導入された被検ガス中の酸素濃度が所定濃度となるように、前記第1酸素濃度測定セルの出力に基づいて、前記第1酸素ポンピングセルによって前記導入された被検ガス中の酸素を汲み出し、さらに、前記所定の酸素濃度となった被検ガスを、酸素イオン導電体と電極を備えた第2酸素ポンピングセル及び第2酸素濃度測定セルに導入し、前記第2酸素濃度測定セルの出力に基づいて、少なくとも被検ガス中に含まれる水蒸気が分解し得る電流を前記第2酸素ポンピングセルに供給し、該電流に基づいて被検ガス中の特定ガス濃度を求めることを特徴とする被検ガス中の特定ガス濃度測定方法。

【請求項2】前記第2酸素ポンピングセルに流された電流は、被検ガス中の特定ガスと反応して減少した水素量を水蒸気電解によって、所定量供給するのに要した電流であることを特徴とする請求項1記載の被検ガス中の特定ガス濃度測定方法。

【請求項3】酸素イオン導電体と電極を備えた第1、第2酸素ポンピングセル、第1、第2酸素濃度測定セルと、

前記第1、第2酸素濃度測定セルの起電力を検出するための第1、第2起電力測定手段と、

前記第1酸素濃度測定セルの電極間に発生した起電力に基づいて、前記第1酸素ポンピングセルに所定電流を供給するための第1電流供給手段と、

前記第2酸素濃度測定セルの電極間に発生した起電力に基づいて、前記第2酸素ポンピングセルに所定電流を供給するための第2電流供給手段と、

を有することを特徴とする被検ガス中の特定ガス濃度測定装置。

【請求項4】前記第1酸素ポンピングセル、前記第1酸素濃度測定セル、前記第2酸素濃度測定セル、前記第2酸素ポンピングセルの順に積層され、

前記第1酸素ポンピングセルと前記第1酸素濃度測定セルの間に、第1拡散抵抗を介して外部から被検ガスを導入する第1測定室が画成され、

前記第2酸素濃度測定セルと前記第2酸素ポンピングセルの間に、第2拡散抵抗を介して前記第1測定室に連通する第2測定室が画成されたことを特徴とする請求項3に記載の被検ガス中の特定ガス濃度測定装置。

【請求項5】前記第1、第2起電力測定手段は、前記第1、第2測定室の酸素濃度に応じて前記第1、第2酸素濃度測定セルの電極間にそれぞれ発生する起電力を測定するものであり、

前記第1電流供給手段によって、前記第1測定室に導入された被検ガス中の酸素濃度が所定濃度となるように、前記第1酸素濃度測定セルの出力に応じて、前記第1酸素ポンピングセルを流れる電流が制御され、

前記第2電流供給手段によって、前記第2測定室における酸素濃度が所定濃度となるように、前記第2酸素濃度測定セルの出力に応じて、前記第2酸素ポンピングセルに供給される電流が制御されることを特徴とする請求項3又は4に記載の被検ガス中の特定ガス濃度測定装置。

【請求項6】酸素イオン導電体に流す電流を制御して、被検ガス中の水蒸気を所定量電解することにより、被検ガス中の酸素濃度を所定濃度とし、前記酸素イオン導電体に流す電流に基づいて被検ガス中の特定ガス濃度を求めることを特徴とする被検ガス中の特定ガス濃度測定方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、被検ガス中の特定ガスを測定する方法に関し、特に主に内燃機関等から排出される排ガス中に含まれる窒素酸化物（本明細書では以下、「NO<sub>x</sub>」と記す）等の濃度を精密に測定する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、排ガス中のガス濃度を検知するために多くの装置や測定方法が提案されている。例えば、内燃機関等から排出される排ガス中に含まれるNO<sub>x</sub>濃度を測定する方法として、SAE paper 960334や特開平8-271476号公報では、図3及び図4（図3のA-A'線断面図）に示すようなNO<sub>x</sub>濃度検出器及びその測定方法が提案されている。

【0003】上記のNO<sub>x</sub>濃度検出器及びその測定方法を以下に簡単に説明する。図3及び図4において、1は第1拡散口、2は第1測定室、3は第2拡散口、4は第2測定室、5-1、5-2、5-3、5-4、5-5及び5-6は積層された薄板状ジルコニアの固体電解質層、6は第1酸素ポンピングセル、7は酸素濃度測定セル、8は第2酸素ポンピングセル、9は大気導入部、10は加熱ヒーターである。第1酸素ポンピングセル6、酸素濃度測定セル7及び第2酸素ポンピングセル8には、電極6-a、6-b、7-a、7-b、8-a及び8-bがそれぞれ設けられている。また、酸素濃度測定セル7及び第2酸素ポンピングセル8は同一の固体電解質層5-3上に設けられ、第1、第2測定室2、4も同一の固体電解質層5-3上に配置されている。

【0004】このNO<sub>x</sub>濃度検出器では、内燃機関等から排出される被検ガスが第1拡散口1を通過して第1測定室2に導入され、第1測定室2に導入された被検ガスから第1酸素ポンピングセル6によって酸素が汲み出される。第1測定室2内の酸素濃度は、酸素濃度測定セル7によって監視されNO<sub>x</sub>が分解しない程度の低い酸素濃度になるように酸素が汲み出され、この低い酸素濃度に保持される。

【0005】前記の低い酸素濃度に保持された第1測定室2内の被検ガスが、第2拡散口3を通過して第2測定室

4に導入される。次いで、第2測定室4に導入された被検ガスから第2酸素ボンピングセル8によって酸素が汲み出される。この第2酸素ボンピングセル8によって酸素がほとんど全て汲み出されるため、第2酸素ボンピングセル8の電極上で $\text{NO}_x$ は窒素と酸素に完全に分解され、この $\text{NO}_x$ 分解によって生じた酸素が第2酸素ボンピングセル8によって汲み出される際に流れる電流( $\mu\text{A}$ )は、被検ガス中に含まれる $\text{NO}_x$ 濃度(ppm)に比例するので、事前に $\text{NO}_x$ 濃度と第2酸素ボンピングセル8に流れる電流の相関関係を求めておき、被検ガス中の $\text{NO}_x$ 濃度を測定するという方法が提案されている。

【0006】しかしながら、上記のような方法は、被検ガス中に酸素の他に水蒸気等が存在した場合、それらの濃度変化による影響を受け、被検ガス中の $\text{NO}_x$ 濃度を精密に測定することが非常に困難であるという欠点があった。これは、第2酸素ボンピングセル8が $\text{NO}_x$ の(解離)酸素を汲み出すだけでなく、水蒸気も分解し、解離した酸素も同様に汲み出すため、電流の値が $\text{NO}_x$ 濃度と水蒸気濃度の両方に比例することに起因すると考えられる。

【0007】また、異なる機能を有する電極が同一の固体電解質層上に設けられているため、電極間にリーク電流が流れるおそれがある。

【0008】また、第2酸素ボンピングセル8を流れる電流が $\mu\text{A}$ 程度の微小なものであるため、被検ガス中の $\text{NO}_x$ 濃度を数ppm単位で正確に測定することができないという欠点もあった。これは、第2酸素ボンピングセル8が第2測定室4に導入された全ての $\text{NO}_x$ ではなく、有限の大きさである多孔質電極の表面上にある一部の $\text{NO}_x$ の酸素しか汲み出さないため、電流の値が微小となることに起因するものと考えられる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】以上の事情に鑑みて、本発明の課題は、被検ガス中に含まれる特定ガスの濃度を、被検ガス中に水蒸気などの雑ガスが存在した場合でも、雑ガス成分の濃度変化による影響を受けることなく、しかもppm単位まで正確に測定可能な $\text{NO}_x$ 濃度測定方法及び $\text{NO}_x$ 濃度測定装置を提供することにある。また、本発明の別の課題は、内燃機関、例えば自動車エンジン等の空燃比が、燃料過剰域から空気過剰域まで広範囲にわたった場合において排ガス中に含まれる $\text{NO}_x$ 濃度が測定可能な $\text{NO}_x$ 濃度測定方法及び $\text{NO}_x$ 濃度測定装置を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために本発明は、第1の視点において、酸素イオン導電体と電極を備えた第1酸素ボンピングセル及び第1酸素濃度測定セルに被検ガスを導入し、前記導入された被検ガス中の酸素濃度が所定濃度となるように、前記第1酸素濃

度測定セルの出力に基づいて、前記第1酸素ボンピングセルによって前記導入された被検ガス中の酸素を汲み出し、さらに、前記所定の酸素濃度となった被検ガスを、酸素イオン導電体と電極を備えた第2酸素ボンピングセル及び第2酸素濃度測定セルに導入し、前記第2酸素濃度測定セルの出力に基づいて、少なくとも被検ガス中に含まれる水蒸気が分解し得る電流を前記第2酸素ボンピングセルに供給し、該電流に基づいて被検ガス中の特定ガス濃度を求めることを特徴とする。

【0011】また、第2の視点において、第1の視点に基づき、前記第2酸素ボンピングセルに流された電流は、被検ガス中の特定ガスと反応して減少した水素量を水蒸気電解によって、所定量供給するのに要した電流であることを特徴とする。

【0012】また、第3の視点において、酸素イオン導電体と電極を備えた第1、第2酸素ボンピングセル、第1、第2酸素濃度測定セルと、前記第1、第2酸素濃度測定セルの起電力を検出するための第1、第2起電力測定手段と、前記第1酸素濃度測定セルの電極間に発生した起電力に基づいて、前記第1酸素ボンピングセルに所定電流を供給するための第1電流供給手段と、前記第2酸素濃度測定セルの電極間に発生した起電力に基づいて、前記第2酸素ボンピングセルに所定電流を供給するための第2電流供給手段と、を有することを特徴とする。

【0013】また、第4の視点において、第3の視点に基づき、前記第1酸素ボンピングセル、前記第1酸素濃度測定セル、前記第2酸素濃度測定セル、前記第2酸素ボンピングセルの順に積層され、前記第1酸素ボンピングセルと前記第1酸素濃度測定セルの間に、第1拡散抵抗を介して外部から被検ガスを導入する第1測定室が画成され、前記第2酸素濃度測定セルと前記第2酸素ボンピングセルの間に、第2拡散抵抗を介して前記第1測定室に連通する第2測定室が画成されたことを特徴とする。

【0014】また、第5の視点において、第3又は第4の視点に基づき、前記第1、第2起電力測定手段は、前記第1、第2測定室の酸素濃度に応じて前記第1、第2酸素濃度測定セルの電極間にそれぞれ発生する起電力を測定するものであり、前記第1電流供給手段によって、前記第1測定室に導入された酸素濃度が所定濃度となるように、前記第1酸素濃度測定セルの出力に応じて、前記第1酸素ボンピングセルを流れる電流が制御され、前記第2電流供給手段によって、前記第2測定室における酸素濃度が所定濃度となるように、前記第2酸素濃度測定セルの出力に応じて、前記第2酸素ボンピングセルに供給される電流が制御されることを特徴とする。

【0015】また、第6の視点において、酸素イオン導電体に流す電流を制御して、被検ガス中の水蒸気を所定量電解することにより、被検ガス中の酸素濃度を所定濃

度とし、前記酸素イオン導電体に流す電流に基づいて被検ガス中の特定ガス濃度を求めることを特徴とする。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明の一実施例に係る図1に示すNO<sub>x</sub>濃度測定装置を参照して、本発明の原理を説明する。なお、本発明は、図1に示した装置に限定されるものではない。

【0017】図1の装置は、第1酸素ポンピングセル13、第1酸素濃度測定セル14、第2酸素ポンピングセル15、第2酸素濃度測定セル16がそれぞれ封入された4つのセラミック製の二重管17からなる。なお、二重管17の外側はガラスシール20によって気密が保たれている。

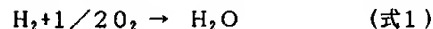
【0018】図1の装置の動作原理を説明する。まず、第1酸素濃度測定セル14の出力に基づく一定の酸素濃度制御の下に、第1定電流発生装置18によって第1酸素ポンピングセル13に所定の電流を流すことにより、外部より導かれた被検ガス（例えば排ガス）中に含まれる酸素を、第1酸素ポンピングセル13によって外部へ汲み出し、被検ガス中の酸素濃度を所定の濃度（一例として100ppm）とする。

【0019】続いて、酸素濃度が所定濃度とされた被検ガスを第2酸素ポンピングセル15及び第2酸素濃度測定セル16に導入する。第2酸素ポンピングセル15に導入された被検ガス中に含まれる水蒸気を、第2定電流発生装置19を用いて第2酸素ポンピングセル15に所定の電流を流すことによって、電解させ、所定量の水素を発生させる。

【0020】発生した水素は、被検ガス中にNO<sub>x</sub>が存在しない場合は、式1のように第2酸素ポンピングセル15中に残っている酸素（以下、この酸素を本明細書では「残留酸素」と称す）と反応するが、被検ガス中にNO<sub>x</sub>が存在する場合には、式2及び式3のように残留酸素とNO<sub>x</sub>の両方と反応する。

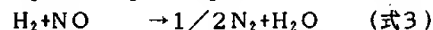
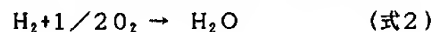
【0021】

（NO<sub>x</sub>が被検ガス中に存在しない場合の反応）



【0022】

（NO<sub>x</sub>が被検ガス中に存在する場合の反応）



【0023】まず、NO<sub>x</sub>が被検ガス中に存在しない場合、電解された水素は被検ガス中の酸素とのみ反応するから（式1）、被検ガス中の酸素濃度はさらに低下し、第2酸素濃度測定セル16で検知される起電力は大きいものとなる（標準酸素濃度と被検ガス中の酸素濃度との差が大きいため）。

【0024】これに対し、NO<sub>x</sub>が被検ガス中に存在する場合、電解された水素は被検ガス中のNO<sub>x</sub>とも反応するため（式3）、電解した水素が所定分消費され、酸

素と反応する水素の量（式2）が減少することとなる。従って、被検ガス中の酸素濃度の低下量は小さくなり、第2酸素濃度測定セル16で検知される起電力は小さいものとなる（標準酸素濃度と被検ガス中の酸素濃度との差が小さいため）。この起電力を大きくするには、第2酸素ポンピングセル15に供給する電流を大きくし、電解する水素の量、すなわち酸素と反応し酸素濃度を低下させる水素の量を増加させればよい。

【0025】従って、NO<sub>x</sub>ガス濃度が変化しても、第2酸素濃度測定セル16の起電力を一定にするには、第2酸素ポンピングセル15に供給する電流を制御すればよい。結局、このような制御を行うことにより、第2酸素ポンピングセル15に流れる電流に基づいて被検ガス中のNO<sub>x</sub>濃度が測定できることとなる。

【0026】換言すれば、本発明の原理は以下の通りである。式1～3に示すように、NO<sub>x</sub>と反応して水素が消費されると、水素濃度変化を酸素濃度変化として第2酸素濃度測定セル16が感知する。そこで水素濃度、すなわち酸素濃度が当初の所定濃度となるように、第2酸素濃度測定セル16の電圧信号を観察しながら第2定電流発生装置19によって第2酸素ポンピングセル15に電流を補給し、被検ガス中の水蒸気をさらに電解し、水素を発生させる。

【0027】すなわち、NOが存在すると、電解された水素がNOと反応する（式3）ため、酸素と反応する水素（式2の水素）が減少する。このため、測定室内が酸素過剰となり、外部との酸素濃度差が小さくなり、第2酸素濃度測定セル16に発生する起電力（EMF）が小さくなる。起電力を元に戻す（規定値にする）ためには、測定室内の酸素と反応する水素の量を増加させればよいから、さらに第2酸素ポンピングセル15に供給する電流を増加させて、水蒸気の分解量を増加させることにより、第2酸素ポンピングセル15に導入される被検ガス雰囲気の水素を供給すればよい。従って、第2酸素ポンピングセル15に供給する電流の増加分から、被検ガス中のNO<sub>x</sub>濃度を検出することができる。

【0028】このとき補給した電流は、排ガス中のNO<sub>x</sub>濃度と相関関係があるので、電流の値から排ガス中のNO<sub>x</sub>濃度を求めることができる。

【0029】このようなNO<sub>x</sub>濃度測定方法においては、常に所定量の水蒸気しか電解されないため、原理的に水蒸気濃度変化の影響を受けず、且つ同時に導入されたほとんど全てのNO<sub>x</sub>が式3の反応に消費されるため、第2酸素ポンピングセル15に流れる電流が、かなり大きくなる可能性がある。

【0030】さらに、以上の原理に従って構成され動作するNO<sub>x</sub>濃度検出器を用いることにより、排ガス中に多量の水蒸気やその他NO<sub>x</sub>濃度測定に妨害となりうるガス成分（例えば、酸素、一酸化炭素、二酸化炭素、炭化水素及び硫黄酸化物等）が存在しても、NO<sub>x</sub>濃度を

精度良く測定することができる。

【0031】次に、本発明の好ましい実施形態を説明する。

【0032】本発明の好ましい実施形態は、酸素イオン導電体と多孔質電極で構成された第1酸素ポンピングセル及び第1酸素濃度測定セルの2種のセルを有する第1測定室に、拡散抵抗を有する第1拡散口より被検ガスを導き、該被検ガス中に含まれる酸素を、一定の酸素濃度制御の下に、第1酸素ポンピングセルによって引き抜き、所定の酸素濃度となった第1測定室中の該被検ガスを、酸素イオン導電体と多孔質電極で構成された第2酸素ポンピングセル及び第2酸素濃度測定セルの2種のセルを有する第2測定室に、拡散抵抗を有する第2拡散口を通じて導いた際、被検ガス中に含まれる水蒸気が分解し得る電流を第2酸素ポンピングセルに流し、該電流の値から被検ガス中の特定ガス濃度を求めることを特徴とする。

【0033】また、前記第2酸素ポンピングセルに流された電流が水蒸気電解により発生した水素量を第2酸素濃度測定セルで観察しながら制御することができるため、被検ガス中の特定ガスと反応して減少した水素量を付加的な水蒸気電解によって、所定量まで補給することが可能であることを特徴とする。また、各セルが異なる固体電解質層に設けられたことを特徴とする。また、各固体電解質層間に絶縁層が設けられたことを特徴とする。また、各電極が層間に形成されたリードを介して素子外部と少なくとも電気的に接続されていることを特徴とする。さらに、本発明の原理に反しない限りにおいて、特願平8-160812号、特願平8-334987号、特願平8-337519号、特願平8-337520号、特願平8-354135号に記載されたセンサの構成、製造方法を、本発明の実施形態として取り入れることができるものとする。

【0034】また、本発明の好ましい実施形態は、酸素ポンピングセル及び酸素濃度測定セルを構成する電極が、白金、ロジウム、パラジウム、イリジウム、レニウム、銀、金、ニッケル、コバルト、クロム、鉄、マンガ、銅、チタン、アルミニウム、鉛、亜鉛、スズ、インジウム及びランタンから選ばれる少なくとも1種の元素を含有、さらに好ましくは白金、ロジウム、パラジウム、イリジウム、銀及び金から選ばれる少なくとも1種の元素を含有する多孔質電極であることを特徴とする。

【0035】また、酸素ポンピングセル及び酸素濃度測定セルを構成する酸素イオン導電体が、蛍石型酸化物であることを特徴とする。

【0036】さらに、前記蛍石型酸化物が、ジルコニウム、セリウム、トリウム及びビスマスから選ばれる少なくとも1種の元素を含有、好ましくはジルコニウム及びセリウムから選ばれる少なくとも1種の元素の酸化物を主成分とすることを特徴とする。

【0037】また、前記酸素ポンピングセル及び酸素濃度測定セルの構成成分である蛍石型酸化物の酸素イオン導電体が、薄板状、直方体状あるいは円筒状のいずれかの形状である、好ましくは薄板状であることを特徴とする。

【0038】さらに、前記拡散抵抗を有する拡散口が、耐火性無機酸化物から構成されることを特徴とする。

【0039】また、前記耐火性無機酸化物が、アルミニウム、ジルコニウム、チタンあるいはケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素を含有していることを特徴とする。

【0040】さらに、被検ガスが、内燃機関より排出される排ガスであることを特徴とする。

【0041】また、被検ガス中の特定ガスが、窒素酸化物、一酸化炭素、二酸化炭素、水蒸気及び硫酸化物のいずれかであることを特徴とする。

【0042】

【実施例】次に、図面を参照して本発明の一実施例を説明する。

【0043】図1は、本発明の一実施例に係るNO<sub>x</sub>濃度測定装置を説明するための模式図である。図1において、5-13、5-14、5-15、5-16は安定化ジルコニアからなる酸素イオン導電体を、13a、13b、14a、14b、15a、15b、16a、16bは多孔質電極を、13、15は第1、第2酸素ポンピングセルを、14、16は第1、第2酸素濃度測定セル、18、19は第1、第2定電流発生装置（電流供給手段）、21、22は第1、第2起電力計測装置（電圧計）をそれぞれ示す。

【0044】図1の装置の作製方法及び構成について説明する。まず、直径1cm、厚さ1mmの円盤状の安定化ジルコニアからなる焼結体を公知の方法により作製した。次に、多孔質電極13a、13b、14a、14b、15a、15b、16a、16bが、前記安定化ジルコニア焼結体を挟んで該焼結体の両面上に、焼成後直径8mmの円形状になるように電極材料を含有するペーストを印刷し、900℃で20分間焼成して焼き付けセル13~16を得た。セル13~16は、別のセラミック製の二重管17内にそれぞれ装填され、ガラスシール20により二重管17の外管内周面に接着した。二重管17の外側と酸素イオン導電体5-13、5-14、5-15、5-16の間はガラスシール20により気密が保たれている。被検（反応）ガスは、図1中の矢線で示す通り、二重管17の内管、外管を通して各セル13~16に順に供給される。

【0045】次に、図1の装置を用いて行ったNO<sub>x</sub>濃度測定について説明する。測定時、第1、第2酸素ポンピングセル13、15及び第1、第2酸素濃度測定セル14、16は加熱ヒーター（図示省略）によって800℃に保った。第1、第2酸素ポンピングセル13、15

の一極側は被検ガス、+極側は大気、第1、第2酸素濃度測定セル14、16の一極側は被検ガス、+極側は標準酸素濃度雰囲気に曝した。まず、第1酸素ポンピングセル13及び第1酸素濃度測定セル14に、組成が既知の被検ガスを導入し、第1酸素濃度測定セル14の一对の電極14a、14b間に発生する起電力を第1起電力計測装置21により測定する。そして該起電力が一定（すなわち被検ガス中の酸素濃度が所定濃度）となるように、第1定電流発生装置18から第1酸素ポンピングセル13に所定の電流を供給することにより、多孔質電極13aの側から13bの側へ酸素を汲み出し、被検ガス中の酸素濃度を、NO<sub>x</sub>が分解しない程度の低い濃度（100ppm）とした。

【0046】そして、酸素濃度を100ppmとした被検ガスを、図1の矢線で示す通り、二重管17を通して、第2酸素ポンピングセル15に導入した。

【0047】そして、第2酸素ポンピングセル15に導かれた被検ガス中に含まれる水蒸気が分解されるように、第2定電流発生装置19によって、第2起電力計測装置22の出力に応じ、第2酸素ポンピングセル15に

所定の電流を流し、水蒸気の分解による水素を発生させた。すなわち、この第2酸素ポンピングセル15に流す電流を、第2酸素濃度測定セル16の一对の多孔質電極16a、16bに発生する起電力に基づいて制御した。詳細には、被検ガス中の酸素濃度が $2 \times 10^{-10}$ ppmとなるように、第2酸素濃度測定セル16に発生する上記起電力に基づいて、第2酸素ポンピングセル15に所定の電流を流した。被検ガス中のNO<sub>x</sub>濃度は、この電流に基づいて求めることができる。

【0048】水蒸気分解によって発生させる水素量が、第2酸素濃度測定セル16の起電力に基づいて検出され、被検ガス中のNO<sub>x</sub>濃度が第2酸素ポンピングセル15に流す電流に基づいて求めることができる理由は、「発明の実施の形態」の欄で前述した通りである。

【0049】具体的な評価結果を以下に述べる。

【0050】表1に、測定に用いた被検ガスの組成を示す。なお、被検ガスの流量は50mL/minとした。

【0051】

【表1】

NO (ppm)	O <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> O (%)
87	10	5.6
184	10	5.6
323	10	5.6
611	10	5.6
691	10	5.6
691	10	5.6
891	10	2.0
891	10	2.6
891	10	4.2
891	10	5.6
891	10	8.1
891	10	9.0

【0052】第1に、NO濃度を変えて第2酸素濃度測定セルの電極間に発生する起電力が一定（第2酸素ポンピングセルに導入される被検ガス中の酸素濃度が $2 \times 10^{-10}$ ppm）となるように、第2酸素ポンピングセルに流れる電流を制御した際の該電流値を測定した。図5は、被検ガス中のNO濃度と第2酸素ポンピングセルに流れる電流の関係を示すグラフである。第2に、同様の制御下で、一定のNO濃度とし、水蒸気濃度を変えて、第2酸素ポンピングセルに流した電流を測定した。図6は、NO濃度を一定として、水蒸気の濃度変化がNO<sub>x</sub>濃度測定に及ぼす結果を説明するためのグラフである。

第3に、NO濃度1344ppm及び0ppm、水蒸気濃度5.6%の被検ガスを投入し、第2酸素ポンピングセルに流す電流を変化させ、第2酸素ポンピングセルの出口側のNO、H<sub>2</sub>濃度を測定した。図7は、NO<sub>x</sub>と水素の反応性を説明するためのグラフである。

【0053】図5を参照して、被検ガス中のNO濃度と、第2酸素濃度測定セルの起電力が一定となるように設定された第2酸素ポンピングセルに流れる電流の間に、ほぼ直線関係があることが分かる。従って、この電流に基づき正確なNO<sub>x</sub>濃度が可能であることが分かる。



【0054】図6を参照して、NO濃度を一定として、水蒸気濃度を変えた場合でも、第2酸素ポンピングセルに流れる電流にほとんど変化がないことが分かる。従って、被検ガス中の水蒸気濃度に拘わらず、この電流に基づき正確なNOx濃度測定が可能であることが分かる。

【0055】図7を参照して、NOが0ppmの場合、第2酸素ポンピングセルに流す電流を大きくすれば、第2酸素ポンピングセルにおいて電解する水蒸気が多くなり、多くの水素が発生したことが分かる。また、水蒸気電解で発生した水素は、NOが存在するとNO濃度の減少と共に減少し、NOと水素が効率よく反応していることが分かる。

【0056】次に、上記制御方法によれば、雑ガスがNOに対する測定感度に影響を与えないことを説明する。図8は、NO及び種々の雑ガスを含む被検ガスをを用いた場合の、被検ガス中のNO濃度と第2酸素ポンピングセルに流れる電流の関係を説明するグラフである。図8に示した通り、種々の雑ガスが存在しても、各プロットはほぼ同一直線上に存在し、NO以外の雑ガス（例えば炭酸ガス）があっても、NOに対する測定感度に影響がなく、正確な濃度測定ができることが分かる。なお、上記測定において、第1酸素ポンピングセル13には約3V以下、第2酸素ポンピングセル15には1～2Vの電圧がかかっていた。

【0057】また、図1に示した装置と同様の原理に基づき、小型化したNOx濃度検出器を製作した。図2に、この本発明の他の実施例に係る、NOx濃度検出器の縦断面図を示す。

【0058】図2において、図1と同様の部材には、同一の符号を付しており、その機能は上述の通りであるので、素子（検出器）の構造について説明する。図1を参照して、互いに異なる固体電解質層上に形成された第1酸素ポンピングセル13、第1酸素濃度測定セル14、第2酸素濃度測定セル16、第2酸素ポンピングセル15がこの順に積層されている。第1酸素ポンピングセル13と第1酸素濃度測定セル14の間には、第1測定室2が画成され、この第1測定室2は、所定のガス拡散抵抗を有する第1拡散口1を介して外部に連通している。また、第2酸素濃度測定セル16と第2酸素ポンピングセル15の間には、第2測定室4が画成されている。この第2測定室4は、第1、第2酸素濃度測定セル14、16を貫通し、所定のガス拡散抵抗を有する第2拡散口3を通じて、第1測定室2に連通している。電極14b、16aは酸素基準極となり、この部分が大气と連通してもよいし、微量酸素を汲み入れることにより、自己生成基準極としてもよい。酸素の汲み入れは第1測定室2のみから行い、電極14b、16aとは連通させてもよい。第1酸素ポンピングセル13を挟んで形成された一対の電極13a、13bは、第1定電流発生装置（第1電流供給手段）18に電気的に接続する。第1酸素濃

度測定セル14を挟んで形成された一対の電極14a、14bは、第1起電力計測装置21に電気的に接続する。第2酸素濃度測定セル16を挟んで形成された一対の電極16a、16bは、第2起電力計測装置22に電気的に接続する。第2酸素ポンピングセル15を挟んで形成された一対の電極15a、15bは、第2定電流発生装置（第2電流供給手段）19に電気的に接続する。さらに、第1定電流発生装置18は第1起電力計測装置21に電気的に接続し、第1起電力計測装置21の出力に応じて、第1酸素ポンピングセル13に流す電流を制御する。第2定電流発生装置19は、第2起電力計測装置22に電気的に接続し、第2起電力計測装置22の出力に応じて、第2酸素ポンピングセル15に所定の電流が流れるように制御される。なお、この検出器は図1を参照して上述した通りであり、また、この検出器は、特願平8-354135号の図9及び図9に関連する明細書の記載と、同様の方法で作製できる。

【0059】

【発明の効果】本発明によれば、被検ガス中の特定ガス濃度を測定するための新規な装置、制御方法が提供される。また、被検ガス中に含まれる特定ガスの濃度を、被検ガス中に水蒸気などの雑ガスが存在した場合でも、雑ガス成分の濃度変化による影響を受けることなく、しかもppm単位まで正確に測定できる。特に、内燃機関、例えば自動車エンジン等の空燃比が、燃料過剰域から空気過剰域まで広範囲にわたった場合においてエンジンから排出される排ガス中に含まれるNOxの濃度が測定できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例に係るNOx濃度測定装置を説明するための模式図である。

【図2】本発明の他の実施例に係るNOx濃度検出器を示す縦断面図である。

【図3】従来のNOx濃度検出器の一例を示す平面図である。

【図4】図3のNOx濃度検出器のA-A'の拡大断面図である。

【図5】図1の装置による測定結果であり、被検ガス中のNO濃度と第2酸素ポンピングセルに流した電流の関係を示すグラフである。

【図6】図1の装置による測定結果であり、被検ガス中の水蒸気濃度変化がNOx濃度検知に及ぼす影響を示す結果の一例を示すグラフである。

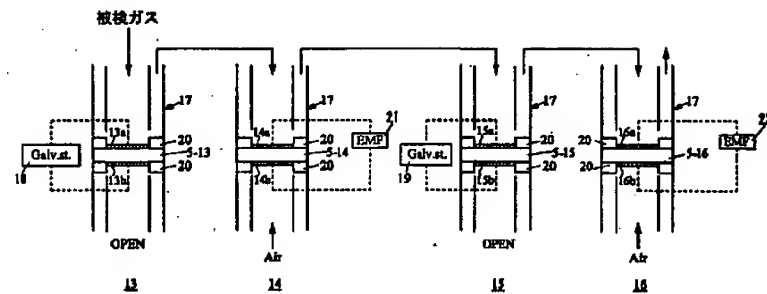
【図7】図1の装置による測定結果であり、NOxと水素の反応性を説明するためのグラフである。

【図8】図1の装置による測定結果であり、被検ガス中のCO<sub>2</sub>、CO及びHC濃度変化がそれぞれ、NOx濃度検知に及ぼす影響を示す結果の一例を示すグラフである。

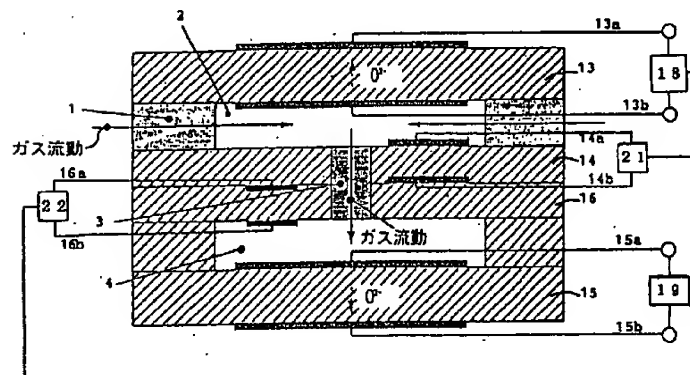
【符号の説明】

1	第1拡散口	13 a, 13 b	第1酸素ポンピングセルの多孔質電極
2	第1測定室	14	第1酸素濃度測定セル
3	第2拡散口	14 a, 14 b	第1酸素濃度測定セルの多孔質電極
4	第2測定室	15	第2酸素ポンピングセル
5-1~5-6	酸素イオン導電体	15 a, 15 b	第2酸素ポンピングセルの多孔質電極
6	第1酸素ポンピングセル	16	第2酸素濃度測定セル
6-a, 6-b	第1酸素ポンピングセルの多孔質電極	16 a, 16 b	第2酸素濃度測定セルの多孔質電極
7	酸素濃度測定セル	17	セラミック製の二重管
7-a, 7-b	酸素濃度測定セルの多孔質電極	18	第1定電流発生装置
8	第2酸素ポンピングセル	19	第2定電流発生装置
8-a, 8-b	第2酸素ポンピングセルの多孔質電極	20	ガラスシール
9	大気導入部	21	第1起電力計測装置
10	加熱ヒーター	22	第2起電力計測装置
13	第1酸素ポンピングセル		

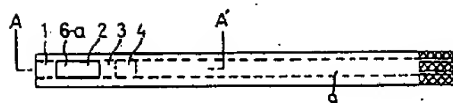
【図1】



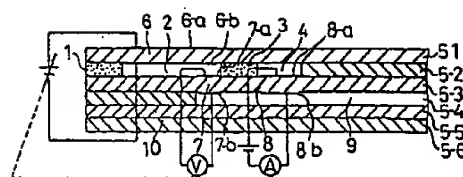
【図2】



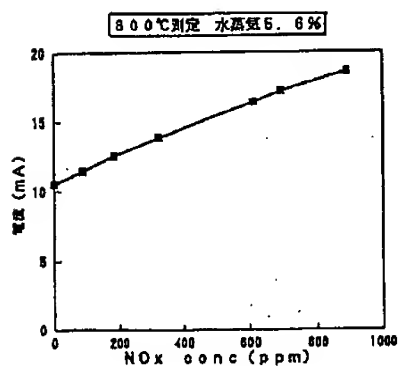
【図3】



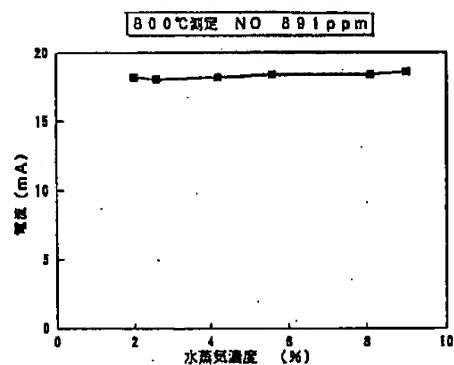
【図4】



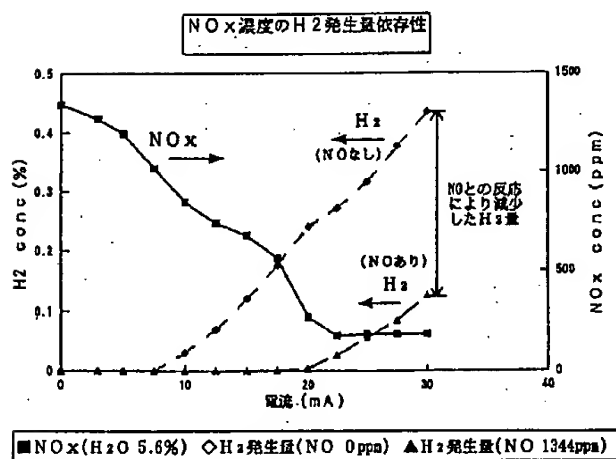
【図5】



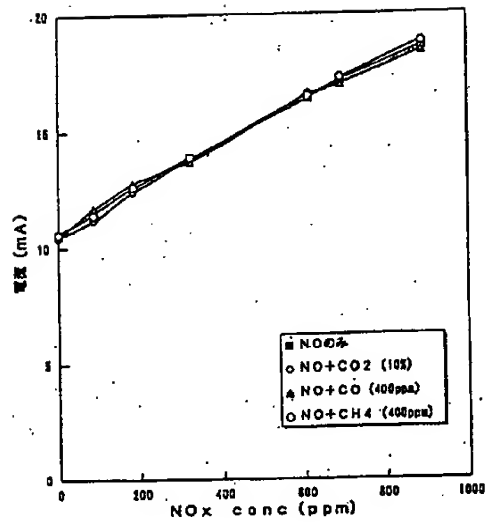
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 大島 崇文  
名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊  
陶業株式会社内